⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-55289

@Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)3月19日

D 21 H 1/28 C 08 L 13/02 33/08 7199-4L 6681-4J

7142 - 4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

②特 願 昭59-170406

②出 願 昭59(1984)8月17日

砂発 明 者

中西

益 彦 産

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑩発 明 者 小 山

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑪出 願 人 旭化成工業株式会社

⑩代 理 人 弁理士 星 野 透

明細哲

1. 発明の名称

紙塗工用ラテックス

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 単量体組成として、酢酸ビニル5~20 頭景%、モノエチレン性不飽和カルボン酸30~50 頭量%、炭素数が1~8のアルキル基を有するア クリル酸アルキルエステル30~65重量%からなる アルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B)ア ルカリ不溶性共重合体ラテックスからなる混合物 であり、かつ、(A) 成分と(B) 成分の混合比 が閉形分換算で、50:50ないし0.5:99.5の範囲 にあることを特徴とする紙塗工用ラテックス・

(2) (B) 成分が単量体組成としてブタジエン60~70重量%、エチレン性不飽和カルボン酸 1~5 重量%、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの中から遊ばれた少なくとも 1 種の単量体 5~25重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体 4~20重量%を含み、かつ、ゲル含有量が60~90%であるアルカリ不溶性共重合

体ラテックスであり、かつ、該ラテックスから得られたポリマーフィルムの100 %モジュラスが3.0 ~6.0 Kg/cdである特許請求の範囲第1項記載の紙煙工用ラテックス。

(3) 紙盤工用ラテックスがグラビア印刷紙用塗 工液組成物である特許請求の範囲第1項記載の紙 塗工用ラテックス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた流動性と保水性を持つ塗工液 組成物を与える紙塗工用ラテックスに関する。

(従来の技術)

塗工紙に使用する塗工液組成物は、一般的には 顔料、結合剂、及び保水剂等の添加剂からなって いる。

従来、結合剤としては、一般にスチレン-プタジェン系重合体ラテックスを中心とした合成ゴム系水性分散体とカゼイン、 澱粉等の水溶性天然高分子物質が併用されている。又、 顔料にはカオリナイトクレー、 重質炭酸カルシウム等が用いられ

ている。なお保水剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソー グ節が従来から知られている。

グラビア印刷紙用塗工液組成物を例をとって述 べると、オイルショック以来特にやかまくなって 果た省エネルギーの観点からは、液組成物の濃度 の上昇が要求される。それは、塗工におけるエネ ルギー消費の最大のものが、塗工後の脱水、即ち 乾燥によるものだからである。又、塗工における **生産性向上 (スピートドアップ) の為には、液組** 成物の流動性が良いこと、即ち、粘度が高過ぎな いことが要求される。特に高濃度においては流動 性が低下する必然性から、流動性の良いことは更 に重要になる。一方筮工紙の品質からは、液組成 物の保水性が重要である。保水性が低いと、塗工 液水分の原紙への急激な浸透による濃度変化によ りストリーク等の品質上のトラブルが生じるから である。又、云うまでもなく品質上グラビア印刷 性(綱点再現性)が重要である。そして、これら の結果求がすべてバランス良く具備されることが

ことは周知であり(Tappi Journal Vol.67, No.1, p 86~88(1984))、例えばスチレンーブタジエン系共譲合体ラテックスのブタジエン含量を増加することが提案されている。そして前述の水溶性天然高分子物質はいずれも硬い高分子物質であり、又、前述の保水剤も硬い高分子物質であり、印刷性の点からはいずれも好ましくない。又、重質皮酸カルシウムは、カオリナイトに比べ整工紙の平滑性を低下させるため、グラピア印刷した時の網点再現性に悪影響を及ぼすので、印刷性の点からは好ましくない。

(発明が解決しようとする問題点)

叙述のとおり、省エネルギー、生産性、品質の点で飛頭な、紙盤工用組成物の流動性、保水性、及び塗工紙の平滑性等の諸性質は互いに相反する性質であり、一方を立てれば一方が立たず、すべてを向上させることは、極めて困難なことが理解されよう。

本発明の目的は、上記の財性質をすべて満足できる紙鑑工用組成物を与える紙鑑工用ラテックス

必要であるが、これらの性質はそれぞれ互いに相 反する要求である場合が多く、そこに困難な問題 があると言える。

流動性の改善のために、水溶性天然高分子物質に換えて合成高分子を使用する試みがなされており、保水剤として前記の如きカルボキシメチルセルロース、アルギン酸ソーグ等が用いられているが、どれも低剪断速度下における塗工液粘度が上昇し、特に高濃度塗工液ではその傾向が顕著になり、塗工液の取扱、良好な塗工が困難となる欠点がある。又類料の面から、流動性の改善のために重質炭酸カルシウムが提案されているが、保水性の点ではカオリナイトクレーに劣る。

グラピア印刷性 (網点再現性) の改善には、結 合刑は硬いものより、柔らかなものが優れている

を提供することである。

本発明者らは、上記目的遠成のため鋭意研究を行い、その結果、結合剤であるアルカリ不溶性共産合体ラテックス及び顔料からなる組成物に、本発明で云うアルカリ可溶性共産合体ラテックスを関いて、なの単量体成分組成とそのが出版とその単量体成分組成とそのゲル合育と、更に該ラテックスから得られるポリマーを受い、更に該ラテックスから得られるポリマーでの効果を変することを見いだした。

(問題点を解決するための手段と作用)

本発明は、(A)単量体組成として、酢酸ビニル5~20重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸30~50重量%、炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30~65重量%からなるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B)アルカリ不溶性共重合体ラテックスからなる混合物であり、かつ、(A)成分と(B)成分

の混合比が関形分換算で、50:50乃至0.5 ~99.5 の範囲にあることを特徴とする紙篦工用ラテック スに関するものである。

以下に本発明を詳細に説明する.

本発明における(A)成分のアルカリ可溶性共 重合体ラテックスとは、後で定義するものを云う が、単量体組成として、酢酸ビニル5~20重量%、 モノエチレン性不飽和カルボン酸30~50重量%、 炭素数が1~8のアルキル基を育するアクリル酸 アルキルエステル30~65重量%からなるものである。

上記モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカルボン酸のハーフエステル等が挙げられ、特にメククリル酸及び/又はアクリル酸が好ましい。

この単位体成分量が50重量%を超えると、乳化 重合時に多量の残凌が生じ、安定なラテックスが 得られないし、30重量%未満では、充分な保水効 果を持つ塗工用組成物が得られない。

炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル

ン酸 1 ~ 5 重 量 %、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 極の単量体 5 ~ 25 重 量 %、及びこれらと共 重合可能な他のビニル単量体 4 ~ 20 重 量 % を含み、かつ、ゲル含有量が60~90%であり、さらに、該 ラテックスから得られるポリマーフィルムの100%モジュラスが3.0~6.0 Kg / cd であるものであることが好ましい。

上記のエチレン性不飽和カルボン酸としては、 メククリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカル ボン酸のハーフエステル、フマール酸、イタコン 酸、マレイン酸等が挙げられ、特にフマール酸、 イタコン酸、マレイン酸などのジカルボン酸が好ましい。

この成分が1 遺量%未満では、充分なラテックスの機械的安定性が得られず、高剪断速度下における塗工用組成物の安定性が低下し、5 重量%を超えると塗工組成物の粘度が上昇し、特に高濃度組成物においてその傾向が顕著となり操業性が低下する。

酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プチルアクリレート、 2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。

この成分の量は、モノエチレン性不飽和カルボン酸及び酢酸ビニルの量から必然的に決まるものである。

酢酸ビニルは、その畳が20重量%をこえると、 乳化重合時に多量の残渣が生じ、安定なラテック スが得られない。又、5重量%未満では、充分な 保水効果を持つ塗工用組成物が得られない。

本発明の特徴の一つは、成分(A)のアルカリ 可溶性共重合体ラテックスの共重合体の分子量の 調節によって紙笠工用組成物の粘度を自由に調整 できることであるが、この分子量の調節には、一般に使用されている連鎖移動剤、例えば い デシルメルカプタン、四塩化炭素、プロモホルム、チオグリコール酸を用いることができる。

本発明における (B) 成分のアルカリ不溶性共 重合体ラテックスは、単量体成分組成として、ブ タジエン60~70重量%、エチレン性不飽和カルボ

アクリル酸エステル及び/又はメタクタル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、 エチル(メタ)アクリレート、プチル(メタ)ア クリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど が挙げられる。

この成分量の範囲は5~25重量%であり、この 範囲を外れると、組成物の接着力が低下し塗工紙 の表面強度が低下するばかりでなく、塗工紙のカ レンダー掛け工程においてカレンダーロールに塗 工組成物が付着するダスティングトラブルが発生 し易い。

プタジェンは60~70重量%の範囲で使用されるが、プタジェンの量が60重量%未満では、塗工紙の表面強度は向上するが、グラビア印刷した時の網点再現性は低下する。一方70重量%を超えると、網点再現性は向上するものの塗工紙の表面強度が著しく低下し、ダスティングトラブルの原因となる

又、これらと共重合可能なビニル単量休として、 例えば、アクリロニトリル、メククリロニトリル

the second of the second to the second to

などのニトリル基を有する化合物や、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブロピルアクリレート等のヒドロキシ基を有するアルキルを持つ (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルやスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等のエチレン性不飽和基を持つ芳香族化合物等が挙げられる。

この成分の割合は、(B) 成分ラテックスから得られるポリマーフィルムの100 %モジュラスが3.0~6.0 Kg/cmの範囲に入るように適宜決められる。3.0 Kg/cm未満の場合は、空工紙の表面強度が低下し、6.0 Kg/cmを超えた場合は、空工紙をグラビア印刷した時の網点再現性が低下する。

又、(B)成分ラテックスのゲル含有量は60~90%の範囲に調整される。ゲル含有量が60%未満では、塗工紙の表面強度及び塗工紙の耐熱性、耐光性が低下し、90%を超えると、塗工紙の表面強度もグラピア印刷時の網点再現性も共に低下する。

このゲル含有量の調整には、一般に使用されて いる連鎖移動剤、例えばt-ドデシルメルカプタン、

%、好ましくは25~30重量%、(B)成分である アルカリ不溶性共重合体ラテックスの固形分は、 35~60重量%、好ましくは45~55重量%であり、 次に所定の割合で混合され、結合剤として紙盤工 用組成物に供与される。

本発明でアルカリ可溶性共重合体ラテックスとは、該ラテックスの3重量%濃度のものに3重量%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、該混合物のpllが6.5 以上における粘度が10センチポイズ(cps)以上で、かつ、該混合物の波長470nmの光線透過率が40%以上のものを云う。

本発明でアルカリ不溶性共重合体ラデックスとは、上記の定義以外の共重合体ラデックスを云う。 即ち、本発明における(A)成分のアルカリ可

溶性共重合体ラテックスは、好ましくはpil 6.5未満の酸性水性媒体中で不溶であり、pil 6.5以上で可溶化するものが良い。

該アルカリ可溶性共重合体ラテックスを得る為には、pli 6.5未満、好ましくはpli 3.0~5.0 の低pli領域で乳化重合を行う必要がある。重合系内の

四塩化炭素、プロモホルム、チオグリコール酸を 用いることができる。

(A)成分ラテックス及び(B)成分ラテックス共に、公知の乳化重合技術で得ることができる。 重合開始剤には、通常の過硫酸塩、過酸化物、アソ化合物、レドックス触媒等が、単位体に対して0.01~約5重量%の範囲で用いられる。特に、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の過硫酸塩が好ましく、単独又はレドックス系で使用される。

使用乳化剤としては、通常のアニオン性乳化剤及び/又はノニオン性乳化剤、例えば、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコールのノニルフェニルエーテル類等が、単田休重量の0.1 ~約5重量%の範囲で用いられる。

乳化重合は、例えば、単量体混合物を連続的に 若しくは断続的に添加する方法や、単量体混合物 を一括仕込で行う方法をとることができる。

かくして得られる (A) 成分であるアルカリ可 溶性共重合体ラテックスの固形分は、10~32重量

pHが6.5 以上であると、安定なアルカリ可溶性共 重合体ラテックスが得られない。

又、(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスも、その安定性を考慮すると、前記アルカリ可溶性共重合体ラテックスと同様に重合系内のpllが6.5 未満、好ましくはpll 3.0~5.0 である方が好ましい。

本発明の紙室工用ラテックスは、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと(B)成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスとが、固形分換算で50:50ないし0.5 ~99.5の範囲で混合されることを特徴とする。(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの混合割合が、前記混合比の50を超えて紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物の地枯が激しく燥薬性の低下の原因となる。また、(A)成分が前記混合比の0.5 未満で紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物に充分な保水効果を与えない。

なお、本発明の紙盤工用ラテックスの固形分は

本発明で使用される(A)成分のアルカリ可溶性共腫合体ラテックスと、(B)成分のアルカリ不溶性共腫合体ラテックスを前記使用範囲で混合するにあたり、両成分のpllは、該アルカリ可溶性共重合体ラテックスが不溶であるpll領域、即ち、pll6.5 以下、好ましくはpll3.0 ~5.0 の範囲が良い。 核混合物のpllが6.5 を超えると、粘度増加が激しく収扱いが困難となる。

本発明で使用される (A) 成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックス及び (B) 成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスは、各々別々に紙塗工用組成物に使用することも当然可能であるが、予め混合することにより、紙塗工用組成物の作成時間を飛駆的に短縮することができる。又、従来から使用されている天然高分子物質に必要な前処理

型に、本発明の紙塗工用ラテックスを紙塗工用組成物として使用する場合、該紙塗工用組成物のpHをアルカリ性物質により8.5~13.0に個整する必要がある。紙塗工用組成物のpHが8.5 未満では、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスが完全に溶けず、塗工用組成物に充分な保水性を付与しない。又、紙塗工用組成物のpHが 13.0 を超えると、塗工用組成物の粘度増加が激しくなり、操業性が低下する。

pll 調整に用いられるアルカリ物質としては、一般に使用されている例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

本発明の紙館工用ラテックスを使用する場合の紙館工用組成物の作成は、充分に分散された顔料スラリー中に本発明の紙館工用ラテックスを添加し、充分に似伴した後、アルカリ性物質でpli 脚整を行う方法によるのが好ましい。

本発明の紙塗工用ラテックスを使用した紙塗工用組成物は、通常、塗工量5.0 g / 可以上で塗工原紙に塗工される。

工程(具体的には、クッキング工程)が省略でき、かつ、天然高分子物質よりはるかに高濃度の結合 利を提供することができる。

次に、本発明の紙塗工用ラテックスを結合剤と して実際に紙塗工用組成物に使用する例を述べる。

紙盤工用組成物に使用する顔料としては、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、サチン白等の紙塗工用に一般的に使用されている鉱物性顔料が挙げられる。更に顔料分散剤、螢光染料、着色顔料等を任意に配合することができる。

本発明の紙塗工用ラテックスの使用量は、上記 顔料100 重量部に対して、固形分換算で3~25重 量部の範囲が好ましい。使用量が3重量部未満で あると、顔料との接着力が低下し、塗工紙の表現 強度の低下が著しく、グスティングトラブルの原 因となる。又、25重量部を超えて使用すると、塗工工程において塗工組成物がロールに付着し、ロール汚れの原因となるばかりでなく、塗工紙同士が付着する所謂プロッキングトラブルを起こすため好ましくない。

又、この紙塗工用組成物は、使用に先立ち必要に応じ、カセイン、デンプン等の水溶性天然高分子物質を結合剂として添加することもできるし、 又、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ソーダ等の保水剤との併用も当然可能である。

(発明の効果)

本発明によれば、保水性の良好な水溶性天然商分子物質を少ない量にするか又は全く含有させずに、充分な保水性を維持し、かつ、流動性の優れた、紙強工用組成物を提供することができ、特にグラビア印刷紙用塗工液組成物に対しては、網点再現性や表面強度等の塗工紙の品質を容とすことなく、高濃度化による省エネとスピードアップによる生産性の向上に資することができる。

(実施例)

次に実施例を示す。以下の%及び部は、特に断 りのない限り重量表示である。

なお、実施例における各物性の測定方法を次に 示す。

竣工液粘度:BL型粘度計 (60rpm No.4スピンド

ル)によって25℃で測定。

表面強度(ドライピック): 明製作所 (MRI 印刷 試験機を使用し、タック10のインキで数回重ね刷 りを行い、印刷面のピッキング状態を肉収判定する。

保水性試験:粒度ゲージ(ヨシミツ科学概製)を使用・塗工液を粒度ゲージに塗布し直ちに塗工原紙を上からかぶせる・塗工液がゲージの深さ70ミクロンまで乾燥する時間を測定する。時間が長いほど保水性は良好。

グラピア印刷適性:大蔵省印刷局式グラピア印刷適性試験機を用い、インクは東洋インキ製造師製グラピアインキOGII91 スミをザンカップNo.3で10秒になるように希釈剤で調製したものを用いた。印刷速度60m /min、印圧10kg/cmで印刷し、1cmあたりの網点の欠落個数を数え、全体の網点個数に対する欠落率を求める。欠落率が大きい程グラビア適性は不良。

ゲル含有量: ラテックスを23で、湿皮60%で2 日間風乾し、厚みが0.1 ~0.2 mmのフィルムを作

190 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02 部を仕込、85℃に加熱した。容器内を充分に窒素 置換後、酢酸ビニル10部、メタクリル酸35部、エ チルアクリレート55部、t-ドデシルメルカプタン 0.1 部よりなる単量体混合物と、水35部、ドデシ ルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8 部、水酸化 ナトリウム0.2 部、過硫酸ナトリウム0.8 部より なる水溶液とを同時に滴下し、温度を85℃に保ち ながら3時間で滴下を終了し、更に1時間重合を 継続させた。このようにして重合率98.6%、pll 4.4 、 固形分30.1% 、粘度6.5 cps のアルカリ可 溶性共重合体ラテックス (a-1) を得た。次に 該アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) を水で3%に希釈し、3%の水酸化ナトリウム水 溶液を滴下しpll 6.5における粘度及び透過率を測 定し、本発明で云うアルカリ可溶性共直合体ラテ ックスであることを確認した。結果を表しに示す。

製造例 2

アルカリ可溶性共頂合体ラテックス (a - 2) の

成し、このフィルムを約50重量倍のトルエンに浸漬し、3時間戻盪する。その後200 メッシュの金網で滤過し、トルエンに不溶であるゲル部分を算出する。

モジュラス:ゲル含有量の測定と同条件で作成したフィルムを130 ℃で15分間加熱処理した後、引張試験機(TCM-500、新興通信工業社製を使用し100 %モジュラスを測定する。引張速度は300mm/分、フィルムは幅1cm、長さ30mm、厚み0.1~0.2mm のものを使用。

アルカリ可溶性共**重合体ラテックスの**判定: 粘度:BL型粘度計 (60rpm No.2 スピンドル) によって25でで測定。

透過率:フォトエレクトリックスペクトロメーター (平間理化研究所社製、MODEL 6B) を使用し、波長470 nmで測定。

製造例1

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a - 1) の 调型

滴下装置及び提拌機を備えた耐圧重合容器に水

超型

要1に示した単量体混合物を重合させた以外は 製造例1におけると同一の重合方法で、重合率98 .8%、pll 4.4、固形分30%、粘度5.0cpsのアルカ リ可溶性共重合体ラテックス(a - 2)を得た。 次に製造例1と同じ方法で、アルカリ可溶性共重 合体ラテクスであることを確認した。結果を表1 に示す。

型造例 3

アルカリ不溶性共重合体ラテックス (b - 1) の 細盤

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(a - 1) 及び(a - 2)の調製に使用した重合装置を使用 し、重合容器内に水70部、平均粒径350㎡の種ラテックス(スチレン96%、アクリル酸 4 %から構成 されたスチレン―アクリル酸共重合体ラテックス) 1.8 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02 部、イクコン酸 3 部を仕込み85 に加無した。容 器内を充分に窒素置換した後、減圧にしてスチレ ン17部、フクジェン60部、2-エチルへキシルアクリレート20部、L-ドデシルメルカプタン0.8 部よりなる単量体混合物と水25部、ドデシルベンセンスルホン酸ナトリウム0.1 部、水酸化ナトリウム 0.15部、過硫酸ナトリウム0.8 部よりなる水溶液を同時に滴下し、容器内の温度を85℃に保ちながら6時間で滴下を完了した。更に2時間重合を続けた。このようにして重合率98.3%、pll 3.5、固形分50.6%、粘度160cpsのアルカリ不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表2に示す。

製造例4~6

アルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-2) ~ (b-4) の調製

要2に示した単監体混合物を重合させた以外は 製造例3におけると同一の重合方法でラテックス (b-2)~(b-4)を調製し、次にアルカリ 不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。 結果を毀2に示す。

沒 2

型证例 No.	3	4	5	6
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(6-3)	(b-4)
(B) 成分单量体組成 (%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10	-	 	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	_	-
プチルアクリレート	-		20	-
イクコン酸	3	3	3	3
L-ドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
ゲル含有率 (%)	82.0	80.1	79.3	81.3
100 %モジュラス(Kg/cm)	4.0	3.7	3.6	3.5
爪合率 (%)	98.3	98.7	97.9	96.8
得られたラテックスのpll	3.5	3.4	3.5	3.5
· Ш形分 (%)	50.6	50.9	50.1	49.9
* 粘度 (cps)	160	165	150	150
pll 6.5における粘度 (cps) 3 重量%	7	8	7	7
pll 6.5における透過率(%) 3 頂頭%	0	0	0	0

麦 1

型 <u>造</u> 例 No.	1	2
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a - 1)	(a-2)
(A) 成分单量体組成(%)		
酢酸ビニル	· 10	10
メタクリル酸	35	35
エチルアクリレート	55	_
ブチルアクリレート	_	55
L-ドデシルメルカプタン	0.10	0.10
重合率 (%)	98.6	98.8
得られたラテックスのpll	4.4	4.4
~ 固形分 (%)	30.1	30.0
″ 粘度(cps)	6.5	5.0
pli 6.5における粘度 (cps) 3 重量%	40	36
pll 6.5における透過率(%) 3 重量%	53	50

実施例1

本発明の紙塗工用ラテックスの作成

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) とアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-1) とを固形分換算で、9:91の割合で混合すること により、pll 3.7、固形分47.6%、粘度95cps (BL 型粘度計を用い、No.2スピンドルで、60rpm で測 定)の紙塗工用ラテックス (C-1) を得た。

紙塗工用組成物の作成

紙盤工用ラテックス (C-1) を用い、以下に示す配合の組成物 (図形分62%) を調製した後、これを水酸化ナトリウム水溶液でpH 9.5に調節することにより塗工用組成物を得た。

成分	配合贵(部)
クレー (EMC社製 IIT)	85
炭酸カルシウム	15
(丸尾カルシウム社製スーパー170	00)
分散剤(東亜合成社製アロン1-40)	0.3
<u>ラテックス(C-1)</u>	11 :
この塗工用組成物の粘度及び保力	水性を測定し、

次に市販の中質紙に塗工量14g / ㎡で塗工し、裏面強度及びグラビア印刷試験を行った。結果を裏3に示す。

実施例2~8

(A) 成分と(B) 成分を表3及び表4に示した組合せで混合して紙塗工用ラテックスを作成し、これを使用して紙塗工用組成物を作成した。結果を表3及び表4に示す。

比較例1~2

製造例1と同様な重合法で、表5に示す単量体成分組成で、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの単量体組成が本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス(a-3)、(a-4)を得た。この(A)成分を表5に示す(B)成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表5に示す。

比較例3~4

製造例1と同様の重合法で、製5に示す単量体 成分組成で、(B)成分であるアルカリ不溶性共 重合体ラテックスの単量体組成及び該ラテックス から得たポリマーフィルムの100 %モジュラスが本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス(b-5)、(b-6)を得た。この(B)成分を要5に示す(A)成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を要5に示す。

比較例5、6

比較例7~8

製造例 1 で得たアルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1) 及びアルカリ不溶性共重合体ラテクス (b-1) の混合比が本発明の範囲を外れた場合の結果を表 6 に示す。

に示す。

(以下余白)

表 3

実施例 No.	1	2	3	4.
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体制成 (%) 耐酸ビニル メタクリル酸 エチルアクリレート ブチルアクリレート レドデンルメルカプタン	10 35 55 	10 35 55 	10 35 55 0.10	10 35 55 - 0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%) スチレン ブタジエン メチルメタクリレート 2・エチルへキシルアクリレート ブチルアクリレート イクコン酸 レドデシルメルカプケン	17 60 10 10 	17 60 20 3 0.8	17 60 — 20 3 0.8	7 70 20 — 3 1.0
紅塗工用ラテックス	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)
(A) / (B) 成分混合比 混合物のゲル含有量 (%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス (Kg/cai)	9/91 81.3 4.5	9/91 79.8 4.0	9/91 79.1 3.9	9/91 80.5 4.0
得られたラテックスのpll 得られたラテックスの団形分(重量%) 得られたラテックスの粘度(cps)	3.7 47.6 95	3.7 47.9 100	3.7 47.2 90	3.7 47.1 93
塗工組成物 ラテックス添加量(側) pH 抗度(cps) 保水性(秒)	11 9.5 1700 8.0	11 9.5 1670 8.5	11 9.5 1850 8.9	11 9.5 1710 8.1
塗工紙評価 ドライピック 枫点欠落率(%)	O 0.8	© 0.6	0.6	රැර 0.4

妻 4

实施例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a-2)	(a-2)	(a-2)	(a-2)
(A) 成分単量体組成 (%) 酢酸ビニル メタクリル酸 エチルアクリレート ブチルアクリレート L-ドデシルメルカプタン	10 35 	10 35 - 55 0.10	10 35 - 55 0.10	10 35 - 55 0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(6-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%) スチレン ブクジエン ブクジエン 2-エチルペキシルアクリレート アチルアクリレート イクコン酸 t-ドデシルメルカプクン 紙空工用ラテックス	17 60 10 10 	17 60 20 3 0.8 (C-6)	17 60 — 20 3 0.8 (C-7)	7 70 20 — 3 1.0 (C-8)
(A) / (B) 成分混合比 混合物のゲル含有量(%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス(Kg/cd)	9/91 81.0 4.2	9/91 79.9 3.8	9/91 79.0 3.8	9/91 80.3 3.7
得られたラテックスのpll # 西形分(斑畳%) # 粘度(cps)	3.7 47.6 98	3.7 47.9 100	3.7 47.2 90	3.7 47.1 90
<u>塗工組成物</u> ラテックス添加量(部) pH 枯皮 (cps) 保水性 (秒)	11 9.5 1500 7.6	11 9.5 1500 7.8	11 9.5 1760 8.0	11 9.5 1550 7.5
空工紙評価 ドライビック 枫点欠落率(%)	© 0.6	⊚ 0.6	© 0.6	O 0.5

比较例 No.	1	2	3	4
アルカリ可溶性ラテックス (A) 成分	(a-3)	(a-4)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%) 酢酸ビニル メタクリル酸 エチルアクリレート ブチルアクリレート L-ドデシルメルカプタン	15 25 60 0.10	3 25 72 — 0.10	10 .35 .55 0.10	10 35 55
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-1)	(b-5)	(b-6)
(B) 成分単畳体組成 (%) スチレン ブタジエン メチルメタクリレート 2-エチルペキシルアクリレート ブチルアクリレート イタコン酸 L-ドデシルメルカプクン	17 60 10 10 	17 60 20 - 3 0.8	27 50 — 20 3 0.8	17 75 5 — 3 1.0
ゲル含有亞 (%) 100 モジュラス (Kg/cd)	82.0 4.0	82.0 4.0	81.5 5.3	81.6 3.4
(A) / (B) 成分混合比 混合物のゲル含有量 (%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス (Kg/cd)	9/91 81.6 4.3	9/91 81.7 4.2	9/91 81.0 5.8	9/91 81.6 3.7
<u>企工組成物</u> ラテックス添加 <u>量</u> (部) pll 粘皮 (cps) 保水性 (秒)	11 9.5 1400 5.0	11 9.5 1200 4.3	11 9.5 1550 8.0	11 9.5 1530 7.5
塗工紙評 価 ドライビック 抑点欠落率(%)	© 0.9	© 1.0	⊚ 1.5	× 0.5

手統 補正 苷(自発)

昭和60年11月7日

特許庁長官 字 預 道 邱 股

1. 亦件の表示

昭和 59 年 特 許 國 第 170406 号

- 2. 発明の名称 紙塗工用ラテックス
- 3. 福正をする恣

事件との関係 特許出願人

企","",大阪府大阪市北区盆岛浜1丁目2番6号 企"省(北东)(003) 旭化成工浆株式会社 代投収締役社長 世 占 其 臣

4. 代 型 人

住 所 東京都新宿区四谷3丁目7番地かつ新ビル5B
郵便番号160 電話 03-359-8530

(7534) 护理士 超 野

- 5. 初正命令の日付 なし
- 6. 御正により増加する発明の数 なし
- 7. 柏正の対象

全文訂正明細群



8. 補正の内容(別紙のとおり)

比较例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%) 酢酸ビニル メタクリル酸 メチルアグリレート ブチルアクリレート t-ドデシルメルカプタン	10 35 55 0.10	10 35 55 — 0.10	10 35 55 — 0.10	10 35 55 - 0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	b-7	b-8	b-1	b-1
(B) 成分単量体組成(%) スチレン プタジエン メチルメタクリレート 2-エチルペキシルアクリレート ブチルアクリレート イタコン酸 t-ドデシルメルカプタン	17 60 10 10 	17 60 10 10 3	17 60 10 10 	17 60 10 10 — 3 0.8
ゲル含有量(%) 100 モジュラス(Kg/cm)	50.8 2.0	99.0 12.3	82.0 4.0	82.0 4.0
(A) / (B) 成分混合比 混合物のゲル含有量 (%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス (Kg/cm)	9/91 50.1 2.1	9/91 98.3 12.6	0.2/99.8 82.0 4.0	55/45 —
塗工組成物 ラテックス添加量(部) pH 粘度(cps) 保水性(ゆ)	11 9.5 1530 8.1	9.5 1550 8.0	11 9.5 300 1.0>	11 9.5 10000<
<u> </u>	× 0.7	× 1.0	_	=

गा था र

1. 発明の名称

紙塗工用ラテックス

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 単量体組成として、酢酸ピニル5~20 重量%、<u>エチレン系不飽和モノカルボン酸</u>30~50 重量%、炭素数が1~8のアルキル基を育するアクリル酸アルキルエステル30~65重量%からなるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B) アルカリ不溶性共頂合体ラテックスからなる混合物であり、かつ、(A) 成分と(B) 成分の混合比が固形分換算で、50:50ないし0.5:99.5の範囲にあることを特徴とする紙鑑工用ラテックス。

(2) (B) 成分が単量体組成としてブタジェン60~70重量%、エチレン基不飽和カルボン酸 1~5 重量%、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも 1 種の単量体 5~25重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体 4~20重量%を含み、かつ、ゲル含有量が60~90%であるアルカリ不溶性共進合

体ラテックスであり、かつ、該ラテックスから得られたポリマーフィルムの100 %モジュラスが3.0~6.0 Kg/cmである特許請求の範囲第 1 項記載の紙盤工用ラテックス。

(3) <u>グラビア印刷紙用ラテックスである</u>ことを 特徴とする特許請求の範囲第1項記載の紙盤工用 ラテックス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた流動性と保水性を持つ錐工液 組成物を与える紙塗工用ラテックスに関する。

〔従来の技術〕

塗工紙に使用する塗工液組成物は、一般的には 顔料、結合剂、及び保水剂等の添加剂からなって いる。

従来、結合剤としては、一般にスチレンープタジエン系共重合体ラテックスを中心とした合成ゴム系水性分散体とカゼイン、 澱粉等の水溶性天然 高分子物質が併用されている。又、顔料にはカオリナイトクレー、 重質炭酸カルシウム等が用いる

れらの性質はそれぞれ互いに相反する要求である 場合が多く、そこに困難な問題があると言える。

グラビア印刷性(網点再現性)の改善には、結合剤は硬いものより、張らかなものが優れていることは周知であり(Tappi Journal Vol.67, No.1, p86~88(1984))、例えばスチレンープタジェン系共取合体ラテックスのプタジェン合置を増加することが提案されている。そして前述の水溶性

れている。なお保水剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ等が従来から知られている。

グラビア印刷紙用鑑工液組成物を例をとって迷 べると、オイルショック以来特にやかましくなっ て来た省エネルギーの観点からは、液組成物の高 **汲度化が要求される。それは、塗工におけるエネ** ルギー消費の最大のものが、塗工後の脱水、即ち 乾燥によるものだからである。又、黛工における 生産性向上 (スピードアップ), の為には、液組成 物の流動性が良いこと、即ち、粘度が高調ぎない ことが要求される。特に面濃度においては流動性 が低下する必然性から、流動性の良いことは更に 重要になる。又、液組成物の保水性も重要である。 保水性が低いと、塗工液水分の原紙への急激な浸 透による濃度変化によりストリーク等の操業及び 品質上のトラブルが生じるからである。又、云う までもなく品質上グラビア印刷性(綱点再現性) が重要である。そして、これらの諸要求がすべて バランス良く具備されることが必要であるが、こ

天然高分子物質はいずれも硬い高分子物質であり、 又、前述の保水剤も硬い高分子物質であり、印刷 性の点からはいずれも好ましくない。又、重質炭 酸カルシウムは、カオリナイトに比べ竣工紙の平 消性を低下させるため、グラピア印刷した時の網 点再現性に悪影響を及ぼすので、印刷性の点から は好ましくない。

(発明が解決しようとする問題点)

叙述のとおり、省エネルギー、生産性、品質の点で重要な、紙塗工用組成物の流動性、保水性、及び塗工紙の平滑性等の諸性質は互いに相反する性質であり、一方を立てれば一方が立たず、すべてを向上させることは、極めて困難なことが理解されよう。

本発明の目的は、上記の器性質をすべて満足できる紙盤工用組成物を与える紙盤工用ラテックス を提供することである。

本発明者らは、上記目的遠成のため級意研究を 行い、その結果、結合剤であるアルカリ不溶性共 重合体ラテックス及び顔料からなる組成物に、本 発明で云うアルカリ可溶性共重合体ラテックスを 添加することにより、その目的を遠成し、本発明 に到遠した。更に、アルカリ可溶性共重合体ラテックスの単型体成分組成、及びアルカリ不溶性共 重合体ラテックスの単母体成分組成とそのゲル合 有量、更に該ラテックスから得られるポリマーフィルムのモジュラスを規定することによって一層 の効果を終することを見いだした。

(問題点を解決するための手段と作用)

本発明は、(A)単量体組成として、酢酸ビニル5~20重量%、エチレン系不飽和モノカルボン酸30~50重量%、炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30~G5重量%からなるアルガリ可溶性共重合体ラテックスからなくB)アルカリ不溶性共重合体ラテックスからなる混合物であり、かつ、(A)成分と(B)成分の混合比が固形分換算で、50:50乃至0.5:99.5の範囲にあることを特徴とする紙塗工用ラテックスに関するものである。

以下に本発明を辞細に説明する。

ン酸及び酢酸ビニルの量から必然的に決まるもの である。

酢酸ビニルは、その量が20重量%をこえると、 乳化重合時に多量の残渣が生じ、安定なラテック スが得られない。又、5重量%未満では、充分な 保水効果を持つ錠工用組成物が得られない。

本発明の特徴の一つは、成分(A)のアルカリ 可溶性共重合体ラテックスの共重合体の分子量の 調節によって紙塗工用組成物の粘度を自由に調整 できることであるが、この分子量の調節には、一 般に使用されている連鎖移動剤、例えばt-ドデン ルメルカプタン、四塩化炭素、ブロモホルム、チ オグリコール酸を用いることができる。

本発明における(B)成分のアルカリ不溶性共 重合体ラテックスは、単位体成分組成として、ア クジエン60~70重量%、エチレン系不飽和カルボ ン酸 1~5 重量%、アクリル酸エステル及び/又 はメククリル酸エステルの中から選ばれる少なく とも1 種の単量体 5~25重量%、及びこれらと共 重合可能な他のビニル単質体 4~20 重量%を含み、 本発明における(A)成分のアルカリ可溶性共 重合体ラテックスとは、後で定義するものを云う が、単置体組成として、酢酸ビニル 5~20重量%、 エチレン系不飽和モノカルボン酸30~50重量%、 炭素数が1~8のアルキル基を有するアクリル酸 アルキルエステル30~65重量%からなるものである。

上記エチレン系不飽和モノカルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカルボン酸のハーフエステル等が挙げられ、特にメタクリル酸及び/又はアクリル酸が好ましい。

この単量体成分量が50重量%を超えると、乳化 重合時に多量の残渣が生じ、安定なラテックスが 得られないし、30重量%未満では、充分な保水効 果を持つ鑑工用組成物が得られない。

炭素数が1~8のアルキル基を育するアクリル 酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エヂルアクリレート、n-ブチルアクリレート、 2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。 この成分の量は、エチレン系不飽和モノカルボ

かつ、ゲル含有量が60~90%であり、さらに、該 ラテックスから得られるポリマーフィルムの100 %モジュラスが3.0.~6.0kg / cmであるものであ ることが好ましい。

上記のエチレン系不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ジカルボン酸のハーフエステル、フマール酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられ、特にフマール酸、イタコン酸、マレイン酸などのジカルボン酸が好ましい。

この成分が1 重量%未満では、充分なラテックスの機械的安定性が得られず、高剪断速度下における第工用組成物の安定性が低下し、5 重量%を超えると第工組成物の粘度が上昇し、特に高濃度組成物においてその傾向が顕著となり操業性が低下する。

アクリル酸エステル及び/又はメタクタル酸エステルとしては、メチル (メダ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルへキシルアクリレートなど

が挙げられる。

この成分量の範囲は5~25類量%であり、この 範囲を外れると、組成物の接着力が低下し塗工紙 の表面強度が低下するばかりでなく、塗工紙のカ レンダー掛け工程においてカレングーロールに塗 工組成物が付着するダスティングトラブルが発生 し易い。

プタジエンは60~7000 最%の範囲で使用されるが、プタジエンの量が6000 最%未満では、塗工紙の表面強度は向上するが、グラピア印刷した時の網点再現性は低下する。一方70 重量%を超えると、網点再現性は向上するものの塗工紙の表面強度が著しく低下し、ダスティングトラブルの原因となる。

又、これらと共盛合可能なビニル単量休として、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基を有する化合物や、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ基を有するアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステ

重合開始剤には、通常の過硫酸塩、過酸化物、アゾ化合物、レドックス触媒等が、単量体に対して0.01~約5重量%の範囲で用いられる。特に、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の過硫酸塩が好ましく、単独又はレドックス系で使用される。

使用乳化剤としては、通常のアニオン性乳化剤及び/又はノニオン性乳化剤、例えば、n-ドデシルベンセンスルホン酸ナトリウム、ボリエチレングリコールのノニルフェニルエーテル類等が、単量体重量の0.1 ~約5重量%の範囲で用いられる。 乳化重合は、例えば、単量体混合物を連続的に若しくは断続的に添加する方法や、単量体混合物を一括仕込で行う方法をとることができる。

かくして得られる(A)成分であるアルカリ可 溶性共距合体ラテックスの固形分は、10~32重量 %、好ましくは25~30重量%、(B)成分である アルカリ不溶性共重合体ラテックスの閉形分は、 35~60重量%、好ましくは45~55重量%であり、 次に所定の割合で混合され、結合剤として紙塗工 ルやスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等のエチレン系不飽和基を持つ芳香族化合物等が挙げられる。

この成分の割合は、(B)成分ラテックスから得られるポリマーフィルムの100 %モジュラスが3.0 ~6.0 Kg/cmの範囲に入るように適宜決められる。3.0 Kg/cml未満の場合は、塗工紙の表面強度が低下し、6.0 Kg/cmlを超えた場合は、塗工紙をグラビア印刷した時の網点再現性が低下する。

又、(B)成分ラテックスのゲル含有量は60~90%の範囲に調整される。ゲル含有量が60%未満では、鑑工紙の表面強度及び鑑工紙の耐熱性、耐光性が低下し、90%を超えると、鑑工紙の表面強度もグラビア印刷時の網点再現性も共に低下する。

このゲル含有量の調整には、一般に使用されている連鎖移動剤、例えばしドデシルメルカプタン、四塩化炭素、プロモホルム、チオグリコール酸を用いることができる。

(A) 成分ラテックス及び (B) 成分ラテック ス共に、公知の乳化重合技術で得ることができる。

用組成物に供与される。

本発明でアルカリ可溶性共重合体ラテックスとは、核ラテックスの3重量%濃度のものに3重量%の水酸化ナトリウム水溶液を満下し、核混合物のpllが7.5以上における粘度が10センチポイズ(cps)以上で、かつ、核混合物の放長470nmの光線透過率が40%以上のものを云う。

本発明でアルカリ不溶性共重合体ラテックスとは、上配の定義以外の共重合体ラテックスを云う。

即ち、本発明における(A)成分のアルカリ可溶性共涯合体ラテックスは、好ましくはpll 7.5未満の酸性水性媒体中で不溶であり、pll 7.5以上で可溶化するものが良い。

該アルカリ可溶性共重合体ラテックスを得る為には、pll 7.5未満、好ましくはpll 3.0~5.0 の低pll領域で乳化重合を行う必要がある。重合系内のpllが7.5 以上であると、安定なアルカリ可溶性共重合体ラテックスが得られない。

又、(B)成分のアルカリ不溶性共低合体ラテックスも、その安定性を考慮すると、前記アルカ

A Company of the Comp

リ可溶性共重合体ラテックスと同様に重合系内の pllが7.5 未満、好ましくはpll 3.0~5.0 である方 が好ましい。

本発明の紙塗工用ラテックスは、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスと(B)成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスとが、固形分換算で50:50ないし0.5:99.5の範囲で混合されることを特徴とする。(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの混合割合が、前記混合比の50を超えて紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物の増析が激しく環業性の低下の原因となる。また、(A)成分が前記混合比の0.5未満で紙塗工用組成物に使用された場合、紙塗工用組成物に充分な保水効果を与えない。

なお、本発明の紙塗工用ラテックスの団形分は32~55度量%であり、粘度は700cps以下であることが使用上好ましい。又、本発明の紙塗工用ラテックスから得られるポリマーフィルムの100 %モジュラスは、3.0 ~210 Kg/cmlの範囲にあり、又

して実際に紙塗工用組成物に使用する例を述べる。 紙塗工用組成物に使用する飼料としては、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、サチン白等の 紙塗工用に一般的に使用されている鉱物性飼料が 挙げられる。更に飼料分散剂、螢光染料、着色飼料等を任意に配合することができる。

本発明の紙塗工用ラテックスの使用量は、上記 顔料100 重量部に対して、固形分換算で3~25重 量部の範囲が好ましい。使用量が3重量部未満で あると、飼料との接着力が低下し、塗工紙の表面 強度の低下が著しく、グスティングトラブルの原 因となる。又、25重量部を超えて使用すると、塗 工工程において塗工組成物がロールに付着し、ロール汚れの原因となるばかりでなく、塗工紙同士 が付着する所謂プロッキングトラブルを起こすた め好ましくない。

更に、本発明の紙塗工用ラテックスを紙塗工用組成物として使用する場合、該紙塗工用組成物の同で水溶性のアルカリ性物質により7.5~13.0に調整する必要がある。紙塗工用組成物のpllが7.5

ゲル含有景は50~90%の範囲に入る。

本発明で使用される(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックスと、(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスを前記使用範囲で混合するにあたり、両成分のpllは、該アルカリ可溶性共重合体ラテックスが不溶であるpll領域、即ち、plf.5以下、好ましくはpll3.0~5.5の範囲が良い。該混合物のplfが7.5を超えると、粘度増加が激しく取扱いが困難となる。

本発明で使用される(A)成分のアルカリ可溶性共重合体ラテックス及び(B)成分のアルカリ不溶性共重合体ラテックスは、各々別々に紙塗工用組成物に使用することも当然可能であるが、予め混合することにより、紙塗工用組成物の作成時間を飛躍的に短縮することができる。又、従来から使用されている天然高分子物質に必要な前処理工程(具体的には、クッキング工程)が省略でき、かつ、天然高分子物質よりはるかに高濃度の結合利を提供することができる。

次に、本発明の紙塗工用ラテックスを結合剂と

未満では、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスが完全に溶けず、塗工用組成物に充分な保水性を付与しない。又、紙塗工用組成物のpllが 13.0 を超えると、塗工用組成物の粘度増加が激しくなり、操業性が低下する。

pll 調整に用いられるアルカリ物質としては、一般に使用されている例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

本発明の紙盤工用ラテックスを使用する場合の紙盤工用組成物の作成は、充分に分散された餌料スラリー中に本発明の紙塗工用ラテックスを添加し、充分に假拌した後、アルカリ性物質でpll 調整を行う方法によるのが好ましい。

本発明の紙塗工用ラテックスを使用した紙塗工用組成物は、通常、塗工量5.0 g / ㎡以上で塗工原紙に塗工される。

又、この紙盤工用組成物は、使用に先立ち必要 に応じ、カゼイン、デンプン等の水溶性天然高分 子物質を結合剤として添加することもできるし、 又、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ソ - グ等の保水剤との併用も当然可能である。 (発明の効果)

本発明によれば、保水性の良好な水溶性天然高分子物質を少ない量にするか又は全く含有させずに、充分な保水性を維持し、かつ、流動性の優れた、紙塗工用組成物を提供することができ、特にグラビア印刷紙用塗工液組成物に対しては、網点再現性や表面強度等の塗工紙の品質を落とすことなく、高濃度化による省エネとスピードアップによる生産性の向上に資することができる。

(実施例)

次に実施例を示す。以下の%及び部は、特に断 りのない限り復量要示である。

なお、実施例における各物性の測定方法を次に 示す。

並工液粘度:BL型粘度計 (60rpm No.4スピンドル) によって25℃で測定。

表面強度(ドライピック): 明製作所のRI印刷 試験機を使用し、タック10のインキで数回重ね刷 りを行い、印刷面のピッキング状態を肉取判定す

モジュラス:ゲル含有量の測定と同条件で作成したフィルムを130 でで15分間加熱処理した後、引張試験機(TCM-500 、新興通信工業社製を使用し100 %モジュラスを測定する。引張速度は300mm/分、フィルムは幅1cm、長さ30mm、厚み0.1~0.2mm のものを使用。

アルカリ可溶性共鉅合体ラテックスの判定: 粘度:BL型粘度計 (60rpm No.2 スピンドル) によって25でで測定。

透過率:フォトエレクトリックスペクトロメークー (平間理化研究所社製、MODEL 6B) を使用し、被長470 nmで測定。

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a - 1) の 個製

滴下装置及び提拌機を備えた耐圧重合容器に水190 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02 部を仕込、85 でに加熱した。容器内を充分に窒素 置換後、酢酸ビニル10部、メククリル酸35部、エ

る.

保水性試験:粒度ゲージ(ヨシミツ科学時製)を使用・塗工液を粒度ゲージに塗布し直ちに塗工原紙を上からかぶせる・塗工液がゲージの深さ70ミクロンまで乾燥する時間を測定する・時間が長いほど保水性は良好・

グラビア印刷適性:大蔵省印刷局式グラビア印刷適性試験機を用い、インクは東洋インキ製造御製グラビアインキ0GH91 スミをザンカップNo.3で10秒になるように希釈剤で調製したものを用いた。印刷速度60m /min 、印圧10Kg/cmで印刷し、1 cd あたりの網点の欠落個数を数え、全体の網点個数に対する欠落率を求める。欠落率が大きい程グラビア適性は不良。

ゲル含有量:ラテックスを23で、湿度60%で2 日間風乾し、厚みが0.1 ~0.2 mmのフィルムを作成し、このフィルムを約50重量倍のトルエンに浸漬し、3時間震盪する。その後200 メッシュの金網で建過し、トルエンに不溶であるゲル部分を算出する。

チルアクリレート55部、t-ドデシルメルカプタン
0.1 部よりなる単量体混合物と、水35部、ドデシルペンセンスルホン酸ナトリウム0.8 部、水酸化ナトリウム0.2 部、過硫酸ナトリウム0.8 部よりなる水溶液とを同時に滴下し、温度を85でに保ちながら3時間で滴下を終了し、更に1時間適合を継続させた。このようにして重合率98.6%、p! 4.4、固形分30.1%、粘度6.5 cps のアルカリ可溶性共重合体ラテックス(a-1)を得たの水酸化ナトリウム水溶液を流下しp! 6.5における粘度及びより水溶液を流下しp! 6.5における粘度及びよるな変に、本発明で云うアルカリ可溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を表1に示す。

製造例 2

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a - 2) の 綱製

表1に示した単量体混合物を重合させた以外は 製造例1におけると同一の重合方法で、重合率98 .8%、pH 4.4、固形分30%、粘度5.0cpsのアルカ リ可溶性共重合体ラテックス (a-2) を得た。 次に製造例 1 と同じ方法で、アルカリ可溶性共重 合体ラテクスであることを確認した。結果を表 1 に示す。

製造例3

アルカリ不溶性共低合体ラテックス (b-1) の 調製

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(a - 1)及び(a - 2)の調製に使用した頂合装置を使用し、頂合容器内に水70部、平均粒径350nの種ラテックス(スチレン96%、アクリル酸 4 %から構成されたスチレンーアクリル酸共重合体ラテックス)1.8 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.02部、イタコン酸 3 部を仕込み85でに加熱した。容器内を充分に窒素置換した後、減圧にしてスチレン17部、プクジエン60部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、にデシルメルカプクン0.8 部よりなる単量体混合物と水25部、ドデシルベンセスルホン酸ナトリウム 0.1 部、水酸化ナトリウム

0.15部、過硫酸ナトリウム0.8 部よりなる水溶液を同時に滴下し、容器内の温度を85℃に保ちながら6時間で滴下を完了した。更に2時間重合を続けた。このようにして重合率98.3%、pH 3.5、固形分50.6%、粘度160cpsのアルカリ不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。結果を要2に示す。

製造例 4~6

アルカリ不溶性共重合体ラテックス (b-2) ~ (b-4) の調製

表2に示した単量体混合物を重合させた以外は 製造例3におけると同一の重合方法でラテックス (b-2)~(b-4)を認製し、次にアルカリ 不溶性共重合体ラテックスであることを確認した。 結果を扱2に示す。

(以下余白)

麦

型光例 No.	1	2
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a - 1)	(a - 2)
(A) 成分单量体組成(%)		3
酢酸ビニル	10	10
メタクリル酸	35	35
エチルアクリレート	55	-
ブチルアクリレート		55
t-ドデシルメルカプタン	0.10	0.10
亚合率 (%)	98.6	98.8
得られたラテックスのpll	4.4	4.4
" 固形分(%)	30.1	30.0
" 粘键 (cps)	6.5	5.0
pH 6.5における粘度(cps) 3 重 <u>価</u> %	40	36
pH 6.5における透過率(%) 3 重畳%	53	50

丧

製造例 No.	3	4	5	6
アルカリ不溶性ラテックス(B)成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分单量体組成(%)				
スチレン	17	17	17	7
ブタジエン	60	60	60	70
メチルメタクリレート	10		-	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	20	-	–
プチルアクリレート	-	<u> </u>	20	-
イタコン酸	3	3	3	- 3
t-ドデシルメルカプタン	0.8	0.8	0.8	1.0
ゲル含有平 (%)	82.0	80.1	79.3	81.3
100 %モジュラス (Kg/cd)	4.0	3.7	3.6	3.5
距合率 (%)	98.3	98.7	97.9	96.8
得られたラテックスのpll	3.5	3.4	3.5	3.5
7 固形分 (%)	50.6	50.9	50.1	49.9
· 粘度 (cps)	160	165	150	150
pll 6.5における粘度(cps) 3 <u>面</u> 留%	7	8	7	7
pli 6.5における透過率(%) 3 重量%	0	0	0	0

実施例1

本発明の紙塗工用ラテックスの作成

アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a - 1) とアルカリ不溶性共重合体ラテックス (b - 1) とを固形分換算で、9:91の割合で混合すること により、plf 3.7、固形分47.6%、粘度95cps (BL 型粘度計を用い、No.2スピンドルで、60rpm で測 定)の紙塗工用ラテックス (C - 1) を得た。

紙塗工用組成物の作成

紙塗工用ラテックス (C-1) を用い、以下に示す配合の組成物 (固形分62%) を調製した後、これを水酸化ナトリウム水溶液でpll 9.5に調節することにより塗工用組成物を得た。

	配合量 (部)
クレー (EMC社製 HT)	85
炭酸カルシウム	15 ,
(丸尾カルシウム社製スーパー1700)
分散剤 (東亜合成社製アロン1-40)	0.3
ラテックス (C-1)	11
•	

この鉱工用組成物の粘度及び保水性を測定し、

から得たポリマーフィルムの100 %モジュラスが本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス(b-5)、(b-6)を得た。この(B)成分を表5に示す(A)成分との組合せで混合して使用し、紙鉱工用組成物を作成した。結果を表5に示す。

比较例5、6

製造例1と同一の重合法で、表6に示す単量体成分組成で、(B)成分であるアルカリ不溶性共重合体ラテックスのゲル含有量が本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス(b-7)、(b-8)を得た。この(B)成分を表6に示す(A)成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表6に示す。

比較例7~8

製造例1で得たアルカリ可溶性共重合体ラテックス (a-1)及びアルカリ不溶性共重合体ラテクス (b-1)の混合比が本発明の範囲を外れた場合の結果を表6に示す。

(以下汆白)

に示す。

次に市販の中質紙に塗工量14g /㎡で塗工し、表面独度及びグラビア印刷試験を行った。結果を表3に示す。

実施例2~8

(A) 成分と(B) 成分を表3及び表4に示した組合せで混合して紙塗工用ラテックスを作成し、これを使用して紙塗工用組成物を作成した。結果を表3及び表4に示す。

比較例1~2

製造例1と同様な重合法で、衷5に示す単量体成分組成で、(A)成分であるアルカリ可溶性共重合体ラテックスの単量体組成が本発明の範囲を外れた場合の重合を行ないラテックス(a-3)、(a-4)を得た。この(A)成分を表5に示す(B)成分との組合せで混合して使用し、紙塗工用組成物を作成した。結果を表5に示す。

比较例3~4

製造例1と同様の重合法で、表5に示す単量体 成分組成で、(B)成分であるアルカリ不溶性共 重合体ラテックスの単量体組成及び該ラテックス

丧 :

実起例 No.	1	2	3	4
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%) 耐酸ビニル メタクリル酸 エチルアクリレート ブチルアクリレート t-ドデシルメルカプクン	10 35 55 	10 · 35 55 — 0.10	10 35 55 - 0.10	10 35 55 — 0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%) スチレン ブタジエン メチルメタクリレート 2-エチルヘキシルアクリレート ブチルアクリレート イクコン酸 L-ドデシルメルカプクン	17 60 10 10 10 3 0.8	17 60 20 3 0.8	17 60 — 20 3 0.8	7 70 20 — 3 1.0
紙位工用ラテックス	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)
(A) / (B) 成分混合比 混合物のケル含有量 (%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス (Kg/cd)	9/91 81.3 4.5	9/91 79.8 4.0	9/91 79.1 3.9	9/91 80.5 4.0
得られたラテックスのpfl 得られたラテックスの固形分(重畳%) 得られたラテックスの粘度(cps)	3.7 47.6 95	3.7 47.9 100	3.7 47.2 90	3.7 47.1 93
<u>企工組成物</u> ラテックス添加量(EB) pH 枯度(cps) 保水性(か)	11 9.5 1700 8.0	9.5 1670 8.5	11 9.5 1850 8.9	11 9.5 1710 8.1
空工紙評価 ドライピック 紀点欠落率(%)	O 0.8	© 0.6	O 0.6	Õ∆ 0.4

<u> </u>				
实施例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a-2)	(a-2)	(a-2)	(a-2)
(A) 成分単位体組成 (%) 耐酸ビニル メタクリル酸 エチルアクリレート ブチルアクリレート t-ドデシルメルカプタン	10 35 - 55 0.10	10 35 — 55 0.10	10 35 - 55 0.10	10 35 55 0.10
アルカリ不溶性ラテックス(B)成分	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
(B) 成分単量体組成 (%) スチレン ブクジエン メチルメタクリレート 2-エチルヘキシルアクリレート ブチルアクリレート イタコン酸 L-ドデシルメルカプタン	17 60 10 10 	17 60 20 3 0.8	17 60 — 20 3 0.8	7 70 20 — 3 1.0
紙堂工用ラテックス	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)
(A) / (B) 成分混合比 混合物のゲル含有量(%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス(Kg/cal)	9/91 81.0 4.2	9/91 79.9 3.8	9/91 79.0 3.8	9/91 80.3 3.7
得られたラテックスのpll が 固形分 (重畳%) が 粘度 (cps)	3.7 47.6 98	3.7 47.9 100	3.7 47.2 90	3.7 47.1 90
<u>塗工組成物</u> ラテックス添加優(昭) pll 枯度(cps) 保水性(砂)	9.5 1500 7.6	11 9.5 1500 7.8	11 9.5 1760 8.0	9.5 1550 7.5
塗工紙駅 価 ドライピック 綱点欠落率(%)	© 0.6	⊚ 0.6	© 0.6	O 0.5

比较例 No.	1	2	3	4
アルカリ可溶性ラテックス(A)成分	(a-3)	(a-4)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成 (%)	15 25 60 - 0.10	3 25 72 - 0.10	10 35 55 — 0.10	10 35 55 — 0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-1)	(b-1)	(b-5)	(b-6)
(B) 成分単量休組成 (%) スチレン、 ブタジエン メチルメタクリレート 2-エチルペキシルアクリレート ブチルアクリレート イタコン酸 L-ドデシルメルカプタン	17 60 10 10 	17 60 	27 50 — 20 3 0.8	17 75 5 — 3 1.0
ゲル含有量(%) 100 モジュラス(Kg/cd)	82.0 4.0	82.0 4.0	81.5 5.3	81.6 3.4
(A) / (B) 成分混合比 混合物のゲル含有量(%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス(Kg/cm)	9/91 81.6 4.3	9/91 81.7 4.2	9/91 81.0 5.8	9/91 81.6 3.7
塗工組成物 ラテックス添加量 (部) pil 粘度 (cps) (保水性 (秒)	11 9.5 1400 5.0	11 9.5 1200 4.3	11 9.5 1550 8.0	11 9.5 1530 7.5
空工紅評価 ドライビック 枫点欠落率(%)	©℃ 0.9	© 1.0	⊚ 1.5	× 0.5

Đ

Tall Control of the C				
比較例 No.	5	6	7	8
アルカリ可溶性ラテックス(A) 成分	(a-1)	(a-1)	(a-1)	(a-1)
(A) 成分単量体組成(%) 酢酸ビニル メタクリル酸 エチルアクリレート ブチルアクリレート t-ドデシルメルカプタン	10 35 55 0.10	10 35 55 - 0.10	10 35 55 — 0.10	10 35 55 — 0.10
アルカリ不溶性ラテックス (B) 成分	(b-7)	(b-8)	(b-1)	(b-1)
(B) 成分単量体組成(%) スチレン ブタジエン メチルメタクリレート 2-エチルペキシルアクリレート ブチルアクリレート イクコン酸 t-ドデシルメルカプタン	17 60 10 10 	17 60 10 10 3	17 60 10 10 	17 60 10 10 - 3 0.8
ゲル含有登(%) 100 モジュラス(Kg/cm)	50.8 2.0	99.0 12.3	82.0 4.0	82.0 4.0
(A) / (B) 成分混合比 混合物のゲル含有量 (%) 混合物のポリマーフィルムの 100 %モジュラス (Kg/cd)	9/91 50.1 2.1	9/91 98.3 12.6	0.2/19.8 82.0 4.0	55/45 —
塗工組成物 ラテックス添加量(部) pfl 粘度(cps) 保水性(砂)	11 9.5 1530 8.1	11 9.5 1550 8.0	11 9.5 300 1.0>	11 9.5 10000<
<u><u></u><u>堂工紙評価</u> ドライビック 枫点欠落率(%)</u>	× 0.7	× 1.0	=	=